

2017



# **Contaminants químics. V Estudi de dieta total a Catalunya Metalls pesants**



Generalitat de Catalunya  
**Departament de Salut**

**Direcció:**

Carme Chacón Villanueva

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

**Autors:**

Jaume Bosch Collet, Isabel Timoner Alonso, Victòria Castell Garralda

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

Josep Lluís Domingo Roig, Martí Nadal Lomas, Neus González Paradell

Universitat Rovira i Virgili

Sonia Abuin, Josep Calderón, Toni Rúbies Prat

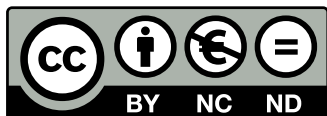
Servei de Química

Laboratori de l'Agència de Salut Pública de Barcelona

**Disseny:** Vincent Agència

**Alguns drets reservats**

©2019, Generalitat de Catalunya. Departament de Salut



Els continguts d'aquesta obra estan subjectes a una llicència de Reconeixement-NoComercial-SenseObresDerivades 4.0 de Creative Commons. La llicència es pot consultar a <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/es/>.

**Edita:**

Agència Catalana de Seguretat Alimentària

**1a edició:**

Barcelona, juliol de 2019

**Assessorament lingüístic:**

Servei de Planificació Lingüística del Departament de Salut

# Índex

1	Introducció .....	4
2	Objectius .....	5
3	Materials i mètodes .....	6
4	Arsènic .....	14

# 1 Introducció

Aquest informe forma part del cinquè estudi de dieta total a Catalunya que s'emmarca en els estudis que, des de l'any 2000, el Departament de Salut elabora per estimar la ingesta de diversos contaminants químics en la població catalana i avaluar-ne el risc potencial per a la salut. Els estudis de dieta total es duen a terme en una realitat canviant. Per a fer-ne un seguiment i conèixer l'evolució temporal de la ingesta diària de contaminants químics en la població de Catalunya a través dels aliments s'han fet estudis el 2005, el 2008 i el 2012. A partir del primer estudi els contaminants avaluats han variat i els recursos s'han adequat al seguiment dels més interessants, sense deixar de tenir una visió global de l'evolució de la resta.

Així, aquest cinquè estudi se centra en els metalls pesants, les dioxines i els bifenils policlorats. En aquest informe s'avaluen els metalls pesants: arsènic (orgànic i inorgànic), cadmi, mercuri (orgànic i inorgànic) i plom.

De la mateixa manera que els contaminants, els aliments analitzats s'adeqüen a l'evolució de la societat; així, aquest cinquè estudi se centra en els 70 tipus d'aliments més consumits per la població per tal determinar-ne l'exposició als contaminants analitzats. Aquests 70 tipus pertanyen a 15 grups diferents d'aliments.

L'Agència Catalana de la Seguretat Alimentària (ACSA) ha coordinat aquest estudi de dieta total, com la resta, sota la guia tècnica del Laboratori de Toxicologia i Salut Ambiental (URV). L'informe ha comptat amb la col·laboració del Servei de Química del Laboratori de l'Agència de Salut Pública de Barcelona, que ha dut a terme el treball analític necessari.

La informació que s'obté del conjunt d'aquests estudis conforma un coneixement de la realitat i de la seva evolució que ha de ser útil per avaluar la importància de qualsevol situació futura nova, avaluar les mesures adoptades al llarg de la cadena alimentària i ajudar a implantar-ne i prioritzar-ne de noves per disminuir les concentracions d'aquests contaminants en els aliments. Tots els estudis de dieta estan disponibles a la pàgina web de l'ACSA:

[http://acsa.gencat.cat/ca/seguretat\\_alimentaria/avaluacio\\_de\\_riscos/estudi\\_de\\_dieta\\_total/](http://acsa.gencat.cat/ca/seguretat_alimentaria/avaluacio_de_riscos/estudi_de_dieta_total/)

## 2 Objectius

L'objectiu general d'aquest estudi és estimar la ingesta dietètica de metalls (arsènic total, arsènic inorgànic, cadmi, mercuri inorgànic, metilmercuri i plom) de la població de Catalunya i avaluar-ne els riscos per a la seva salut.

Els objectius específics són:

- Analitzar les concentracions de metalls que el 2017 hi havia en 70 aliments àmpliament consumits a Catalunya.
- Comparar els nivells amb dades d'estudis del 2000, 2005, 2008 i 2012 i establir les variacions temporals observades per a cadascun dels elements.
- Conèixer el nivell actual d'exposició de la població catalana als contaminants estudiats a través de la dieta.
- Avaluar la variació en el temps de l'exposició dietètica a metalls.
- Comparar els nivells d'exposició de la població de Catalunya amb els nivells obtinguts en estudis elaborats en altres països.
- Avaluar el risc que representa l'exposició actual en comparació amb els valors de seguretat toxicològica establerts.

## 3 Material i mètodes

### 3.1. Tipus d'estudi

El disseny de l'estudi parteix de les edicions precedents i, per tant, també segueix les directrius marcades per l'Organització Mundial de la Salut (OMS).

Per fer-lo, s'utilitza una tècnica mixta que, basada en les característiques dels aliments individuals, incorpora aspectes dels estudis sobre el cistell d'anar a comprar i analitza mostres compostes (composites) per mescles homogènies i a parts iguals de diferents mostres individuals d'un mateix aliment.

### 3.2. Selecció dels contaminants

Els contaminants químics seleccionats per avaluar en aquest estudi de dieta total són l'arsènic total (As), l'arsènic inorgànic (InAs), el cadmi (Cd), el mercuri total (Hg), el metilmercuri (MeHg) i el plom (Pb). Des del quart estudi de dieta total (2012), l'InAs i el MeHg s'analitzen per especiació química, mentre que en els estudis anteriors el contingut s'estimava teòricament a partir d'un percentatge respecte al total. Així, quan no es feia especiació química, es considerava, per recomanació de l'Autoritat Europea de Seguretat Alimentària (EFSA, 2009), que la proporció d'As inorgànic respecte a l'As total era del 70%, excepte en el peix, en què es considerava 0,03 mg/kg o 2% de l'As total i en el marisc, amb un 0,1 mg/kg o 3,5%. En el cas del metilmercuri en peix i marisc es considerava que podia representar més del 90% del mercuri total (Bloom, 1992). Aquests valors, que es prenen com a referència en les avaluacions dels organismes internacionals, van ser també els valors considerats en els estudis anteriors de dieta total de Catalunya.

### 3.3. Selecció d'aliments

La selecció d'aliments s'ha fet tenint en compte les dades de consum de la població obtingudes a l'Enquesta nacional d'alimentació en la població infantil i adolescent (ENALIA) i a l'Enquesta nacional d'alimentació en població adulta, gran i embarassades (ENALIA 2); a partir d'aquestes dades s'ha pogut determinar la representativitat de la selecció.

A la taula 1 es detallen els 70 aliments estudiats.

Taula 1. Selecció d'aliments estudiats

Grup	Aliments	Grup	Aliments
<b>Carn</b>	Vedella Porc Pollastre Pernil dolç Salsitxa de Frankfurt Pernil salat <i>Gall d'indi</i>	<b>Peix</b>	<i>Bacallà</i> Lluç <i>Orada</i> <i>Rap</i> Tonyina Llenguado Conserva Sípia Seitó Calamar Emperador <i>Llobarro</i> Salmó Musclo <i>Panga</i>
<b>Vegetals</b>	Enciam Tomàquet <i>Carbassó</i> Mongeta verda Ceba <i>Porro</i> Pastanaga	<b>Llegums</b>	Llenties Cigrons
<b>Tubercles</b>	Patata	<b>Greixos</b>	Oli d'oliva Oli de gira-sol
<b>Fruïtes</b>	Poma Taronja Pera Plàtan Mandarina	<b>Brioixeria</b>	<i>Pa de llet</i> Galletes maria <i>Magdalena</i> <i>Coc</i> <i>Galletes de xocolata</i> Croissant Cereals d'esmorzar
<b>Ous</b>	Ous de gallina	<b>Salses</b>	<i>Salsa de tomàquet</i>
<b>Llet i anàlegs làctics</b>	Llet sencera Llet semidesnatada <i>Llet de soja</i> <i>Llet de civada</i>	<b>Xocolata</b>	<i>Cacau soluble</i>
<b>Derivats làctics</b>	Iogurt natural <i>Iogurt de sabors</i> <i>Flam i natilles</i> Formatge tipus I fresc Formatge tipus-II semicurat <i>Formatgets</i>	<b>Aliments infantils</b>	<i>Llet de continuació</i> <i>Farinetes de cereals</i> <i>Potet de pollastre</i> <i>Potet de fruita</i> <i>Potet de vedella</i> <i>Potet de peix</i>
<b>Pa i cereals</b>	Pa blanc Pa de motlle Arròs Pasta alimentària		

En cursiva els aliments que s'han incorporat per primera vegada en l'estudi.



### 3.4. Presa de mostres i preparació

Seguint el model dels estudis anteriors, la presa de mostres es va fer en 12 localitats de Catalunya. El conjunt és representatiu del 72% de la població catalana que viu en localitats de més de 20.000 habitants i de caire clarament urbà.

Les poblacions, agrupades per àmbits territorials, són les següents:

Àmbit metropolità: Barcelona, l'Hospitalet de Llobregat, Vilanova i la Geltrú, Mataró, Sabadell i Terrassa; àmbit de les comarques gironines: Girona; àmbit del Camp de Tarragona: Tarragona i Reus; àmbit de les Terres de l'Ebre: Tortosa; àmbit de Ponent: Lleida; àmbit de les comarques centrals: Manresa.

Entre l'abril i el juliol de 2017 es van adquirir les mostres individuals de cada aliment. En cada localitat de compra es van distribuir les mostres en un mínim de quatre establiments de dimensions diferents (mercat, botiga, supermercat petit, supermercat gran, gran superfície) per tal de diversificar al màxim l'origen de l'aliment adquirit i de fer el mostratge dels compradors tan representatiu com fos possible. Les mostres que ho requerien es van transportar sempre refrigerades.

La preparació de les mostres compostes es va fer amb el mateix mètode que a l'estudi anterior (directrius de l'OMS):

- Es va formar una mostra composta de 20 mostres individuals adquirides independentment.
- Es van netejar i separar les parts comestibles, crues, de les mostres individuals, amb les quals es prepara una mostra composta.
- Es va pesar a parts iguals cada mostra individual. Quan la mostra presentava parts molt diferenciades en textura, quantitat de greix, etc., es van fer participar en la mostra composta, de manera equilibrada, totes les parts de cada peça individual.
- Es van triturar i homogeneïtzar les mostres amb robots de cuina i es va tenir cura de tipus analític en la neteja entre mostres per evitar la contaminació encreuada.
- Es van formar parts alíquotes en recipients de plàstic de laboratori i es van conservar per congelació fins al moment de l'anàlisi.

En total es van processar 4.140 mostres individuals d'aliments.



### 3.5. Procediments analítics

Les mostres es van analitzar al Laboratori de l'Agència de Salut Pública de Barcelona. Per determinar la concentració total de cada metall, a excepció del mercuri, es va dur a terme una digestió de les mostres mitjançant tractament en microones amb àcid nítric concentrat. En concret, 0,5 g de mostra es van processar amb 9 ml d'àcid nítric al 22% i 0,5 ml d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%. Posteriorment, es va fer una digestió en microones fins a 200°C. Finalment, es va afegir aigua purificada a l'extracte fins a un volum final de 30 ml, i es va analitzar per espectrometria de masses amb plasma acoblat inductivament (ICP-MS). Les mostres d'olis i greixos es van sotmetre a una predigestió en microones amb àcid nítric concentrat.

En el cas del mercuri, la determinació va ser directa, mitjançant un analitzador elemental de mercuri (AMA) per amalgamació amb or, a partir d'una quantitat de mostra de 0,1 g. La determinació del metilmercuri comporta una extracció selectiva amb toluè, seguida d'una retroextracció amb cisteïna i un mesurament final per l'analitzador elemental de mercuri. Per al metilmercuri, es va aplicar el mètode de l'informe Determination of methylmercury in seafood by direct mercury analysis de la Comissió Europea (JRC, 2013). Només es va determinar el metilmercuri en les mostres amb valors detectables d'Hg total.

L'anàlisi d'arsènic inorgànic en tots els aliments es va fonamentar en el mètode de Muñoz i col·l. (1999), basat en una extracció selectiva amb tractament àcid a l'inici, seguida d'una extracció amb cloroform i una retroextracció amb àcid clorhídric diluït. La quantificació final també es va fer per ICP-MS.

La quantificació es va fer per calibratge extern. En el cas dels mètodes per ICP-MS, es va utilitzar un patró intern per minimitzar els efectes de la matriu i, en tots els casos, es va treballar amb cel·les de col·lisió per eliminar interferències poliatòmiques i es van emprar sempre isòtops lliures d'interferències isobàriques. En totes les seqüències d'anàlisi es van analitzar de manera paral·lela un assaig en blanc (per assegurar l'absència de contaminació), solucions externes de concentració coneguda (per confirmar la bondat de la recta de calibratge), solucions patró al final de cada seqüència (per assegurar l'absència de deriva instrumental), així com mostres adicionades (per controlar el percentatge de recuperació del mètode).

Per a tots els metalls analitzats, el percentatge de recuperació no va diferir significativament del 100% (es va avaluar amb l'índex de compatibilitat).

### 3.6. Grups de població estudiats

Seguint les condicions marcades en els estudis anteriors, i d'acord amb les directrius de l'OMS, es van fer diferents grups d'edat, en funció de la disponibilitat de dades. A l'estudi actual es va separar la població en grups d'edat per adequar-los a l'estructura de l'ENALIA, 2015.

A la taula 2 es presenten els grups de població i el pes corporal corresponent.

Taula 2. Grups de població, intervals d'edat i pes corporal

Grup	Edat	Pes corporal (kg)
<b>Nadons</b>	6 a 11 mesos	8,4
<b>Nens</b>	12 a 36 mesos	12,3
<b>Nens</b>	De 3 a 9 anys	24
<b>Adolescents</b>	10 a 17 anys	51
<b>Adults</b>	18 a 39 anys	72
<b>Adults</b>	40 a 64 anys	77
<b>Adults més grans de 65 anys</b>	65 a 74 anys	70,5
<b>Embarassades</b>	-	65

- a) Dades de l'Organització Mundial de la Salut (OMS, 2003)
- b) Dades dels Estudis Espanyols de Creixement (SEEP. Carrascosa i col·l., 2010)
- c) Dades de l'estudi ANIBES (Lopez-Sobaler i col·l., 2016)
- d) Dades de l'Institut Nacional d'Estadística (INE, 2001)
- e) Martínez i col·l., 2017

### 3.7. Dades de consum diari d'aliments

En aquest estudi s'han utilitzat les dades de l'ENALIA 2. Pel que fa a les dades de la població infantil i adolescent, s'han utilitzat les de l'ENALIA. Les dades relatives al consum (g/dia) dels diversos aliments i per als diferents grups d'edat considerats es mostren en les taules 3 i 4. A la figura 1 es representa la distribució percentual dels grups d'aliments considerats per a un home adult.

Taula 3. Consum d'aliments considerats en diferents grups de població (ENALIA) (en g/dia)

Aliments	6-11 mesos	12-36 mesos	3-9 anys	10-17 anys	18-39 anys	40-64 anys	64-75 anys	Embarassades
<b>Total carn</b>	36,69	56,31	87,01	112,33	94,43	79,88	61,03	72,46
<b>Total pe</b>	10,78	31,75	37,48	41,02	32,03	35,07	40,30	30,09
<b>Total verdures i hortalisses</b>	51,49	42,46	51,97	76,75	82,11	107,29	97,23	97,19
<b>Total tubercles</b>	80,88	54,07	50,07	60,51	41,27	40,73	43,46	40,84
<b>Total fruites</b>	131,83	105,07	105,65	108,62	94,30	120,74	157,17	83,94
<b>Total ous</b>	1,43	12,66	18,66	24,22	17,64	16,72	17,40	14,68
<b>Total llet i anàlegs làctics</b>	7,94	162,25	257,36	253,27	159,70	157,65	138,18	169,32
<b>Total derivats làctics</b>	80,34	139,19	108,69	92,45	53,84	42,46	40,04	64,70
<b>Total pa i cereals</b>	4,27	38,45	98,84	142,82	102,50	98,78	88,28	90,73
<b>Total llegums</b>	0,89	6,86	10,34	10,91	5,87	5,92	7,09	5,61
<b>Total olis</b>	8,06	10,04	14,54	17,25	16,12	18,64	17,72	16,12
<b>Total brioixeria</b>	5,19	19,46	32,95	32,88	20,69	18,49	13,84	21,15
<b>Total salses</b>	0,42	4,75	10,96	14,51	8,27	4,45	2,33	6,35
<b>Total xocolata</b>	0	2,35	6,59	6,81	1,56	0,53	0,30	1,35
<b>Total aliments infantils</b>	417,90	217,29	14,72	1,16	-	-	-	-
<b>Total d'aliments considerats</b>	838,10	902,93	905,83	995,51	730,33	747,35	724,37	714,53

Taula 4. Consum d'aliments considerats en una persona adulta (en g/dia)

Aliments	18-74
<b>Total carn</b>	83,41
<b>Total peix</b>	34,47
<b>Total verdures i hortalisses</b>	95,93
<b>Total tubercles</b>	41,28
<b>Total fruites</b>	114,54
<b>Total ous</b>	17,18
<b>Total llet i anàlegs làctics</b>	156,1
<b>Total derivats làctics</b>	46,76
<b>Total pa i cereals</b>	99
<b>Total llegums</b>	6,04
<b>Total olis</b>	17,51
<b>Total brioixeria</b>	18,51
<b>Total salses</b>	5,73
<b>Total xocolata</b>	0,92
<b>Total aliments infantils</b>	-
<b>Total d'aliments considerats</b>	737,38

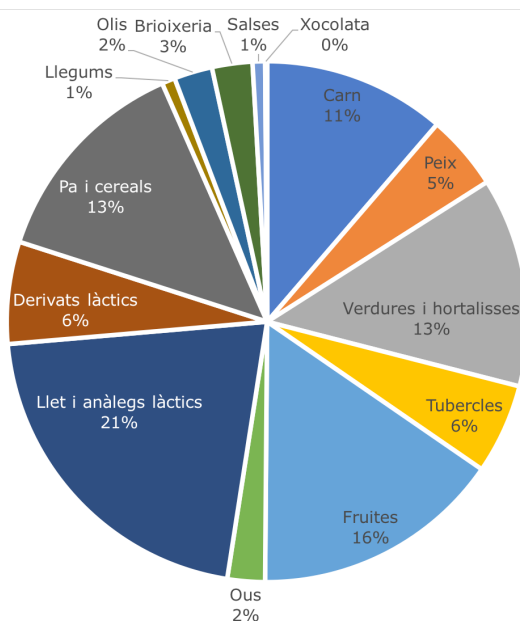


Figura 1. Distribució percentual de la ingesta diària d'aliments en una persona adulta (18-74 anys)

### 3.8. Estimació de la ingesta diària d'un contaminant

La ingesta d'un contaminant mitjançant el consum d'aliments es calcula multiplicant la concentració del contaminant en cada aliment individual per la quantitat diària ingerida d'aquest aliment, i se sumen tots els productes obtinguts.

$$\text{Ingesta diària} = \sum (\text{concentració contaminant} \times \text{quantitat d'aliment ingerit})$$

O bé, expressat per unitat de pes corporal:

$$\text{Ingesta diària} = \frac{\sum (\text{concentració contaminant} \times \text{quantitat d'aliment ingerit})}{\text{pes corporal}}$$

Cal tenir en compte aquestes aproximacions a l'hora d'avaluar la ingesta diària i fer comparacions entre els cinc estudis, així com respecte a valors corresponents a altres països o regions.

### 3.9. Estimació de resultats inferiors al límit de detecció

En el tractament de resultats, en els casos que un element determinat presentava una concentració per sota del límit de detecció (LOD), es va assumir que la concentració era la meitat del LOD ( $ND = \frac{1}{2} LOD$ ), seguint les recomanacions de l'OMS (*medium-bound*).

### 3.10. Avaluació del risc

#### 3.10.1. Comparació amb els nivells de seguretat establerts

Per tal d'avaluar la seguretat de la ingesta de cada contaminant s'han estudiat els valors obtinguts per càlcul probabilístic, és a dir, tenint en compte la variabilitat de les magnituds considerades, respecte als nivells de seguretat establerts o recomanats, si n'hi ha.

#### 3.10.2. Avaluació probabilística de l'exposició

S'ha dut a terme una avaluació probabilística de l'exposició alimentària de la població als diferents contaminants utilitzant les dades de consum de l'estudi ENALIA. S'ha aplicat una aproximació metodològica de tipus Montecarlo per obtenir una estimació fiable de la variabilitat de l'exposició mitjançant l'aplicació informàtica Crystal Ball.

L'avaluació de l'exposició de la població als contaminants de la dieta requereix fonamentalment dues dades, a més del pes corporal: a) la concentració dels contaminants a la màxima varietat d'aliments possible i b) el consum diari d'aquests aliments en la població. Tots dos grups de dades estan afectats per la variabilitat inherent a aquestes magnituds i per la incertesa derivada del nostre coneixement limitat. Aquestes variabilitats i incerteses de les dades d'origen impliquen variabilitat i incertesa per estimar l'exposició diària mitjana de la població (figura 3).

Les dades de consum d'aliments s'obtenen mitjançant enquestes d'hàbits alimentaris que utilitzen diferents qüestionaris. Les dues aproximacions més freqüents i que s'han aplicat en aquest treball són: a) el qüestionari de recordatori a curt termini (24 hores) i b) el qüestionari de freqüència i quantitat de consum. El primer acostuma a ser més exacte i més detallat, però no dona una idea de la variabilitat poblacional. El segon té més error —només permet obtenir dades per «grups d'aliments»—, però permet obtenir directament una aproximació a la variabilitat poblacional. Per això, les dades obtingudes amb qüestionaris de freqüència es poden aplicar gairebé directament als estudis probabilístics. La corba de distribució de probabilitat de consum s'obté simplement si s'ajusten les dades de consum a una distribució de probabilitat paramètrica, o bé si se simula la distribució amb mètodes no paramètrics. Quan es parteix de les dades d'un qüestionari de recordatori de 24 hores és imprescindible fer alguns tractaments estadístics previs (de Boer et al., 2009; van der Voet i Slob, 2007). La fiabilitat d'aquests tractaments augmenta amb la repetició de l'enquesta a un mateix individu, la qual cosa permet separar la variabilitat individual i la interindividual.

En aquest estudi s'han utilitzat els resultats de l'enquesta de recordatori de 24 hores d'ENIDE atès que les dades de l'enquesta de freqüència no s'han fet públiques i els autors les consideren d'una validesa limitada. Les enquestes de 24 hores es van fer per triplicat i permeten una aproximació acceptable a la realitat.

La ingesta diària associada a cadascun dels N individus-dia es calcula:

$$Ingesta\ diària = \frac{\sum (concentració\ contaminant \times quantitat\ d'aliment\ ingerit)}{pes\ corporal}$$

La suma s'estén a tots els aliments considerats a l'enquesta dels quals es disposa de dades analítiques específiques o extrapolades a partir de les obtingudes en aliments similars. A partir d'aquí, el programa Crystal Ball permet diverses opcions per separar i ajustar la distribució de probabilitat en dos termes associats a la variabilitat interindividual i a la variabilitat individual. S'ha aplicat una distribució normal o log-normal depenent dels valors disponibles. Com a

resultat, el programa calcula la distribució, en forma de selecció de percentils, de l'exposició diària ( $\mu\text{g/kg}$  de pes corporal/dia) al contaminant:

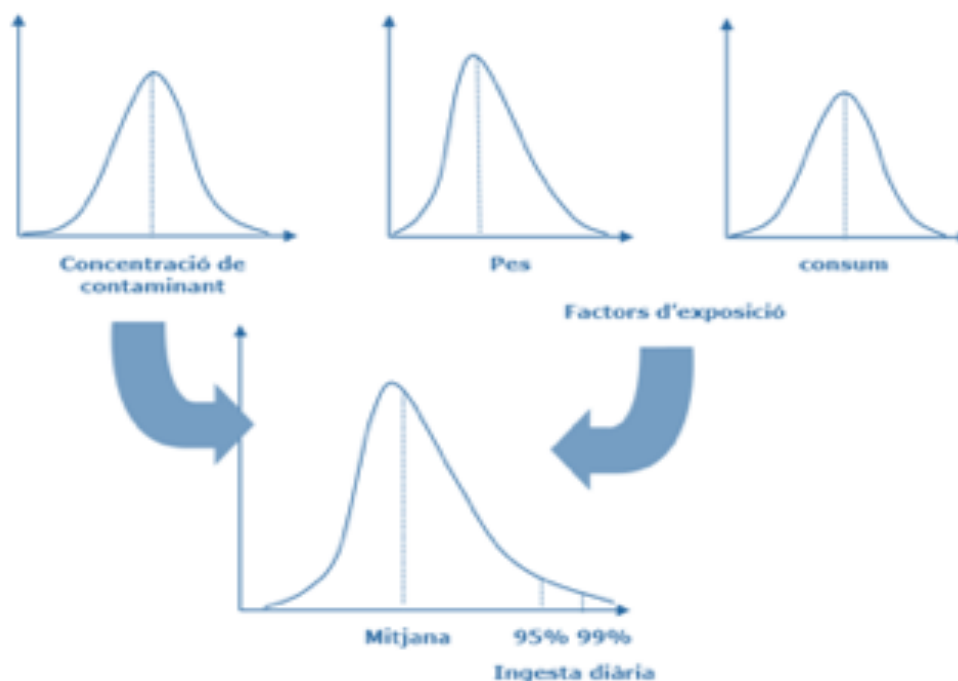


Figura 2. L'estimació probabilística de la ingesta permet obtenir dades de la variabilitat poblacional d'aquesta ingesta; a més de l'exposició mitjana, podem conèixer el percentatge de població que està per sobre de determinat nivell d'ingesta diària.

### 3.10.3. Estimació de la incertesa

Qualsevol avaluació de l'exposició alimentària presenta múltiples fonts i tipus d'incerteses. EFSA recomana fer una estimació gradual (tiered) de les incerteses (EFSA, 2006). En primer lloc, cal identificar els principals dèficits de coneixement que poden causar incertesa i estimar qualitativament com poden afectar els resultats (magnitud i direcció) de l'estimació de l'exposició (tier 1). Posteriorment, es fa una avaluació determinista de l'impacte individual de les principals fonts/tipus d'incertesa en l'avaluació d'exposició (anàlisi de sensibilitat; tier 2). Finalment, es duu a terme una avaluació probabilística de la incertesa global, considerant tots els factors pels quals s'ha demostrat una major sensibilitat (tier 3). A la taula 5 es mostra un quadre resum de les principals incerteses de tipus tier 1, algunes de les quals no s'han considerat en aquesta anàlisi: ambigüitats o imprecisions en la definició d'objectius, escenaris i models o els múltiples errors possibles durant la realització de l'estudi.



Taula 5. Fonts i tipus d'incertesa. Es mostra l'efecte esperat sobre l'estimació de la mitjana i de la variabilitat poblacional

Font d'incertesa	Tipus d'incertesa	Comentaris	Efecte sobre l'exposició mitjana	Efecte sobre la variabilitat
<b>Objectius de l'avaluació d'exposició</b>	Ambigüitat, imprecisió	NC		
<b>Escenari d'exposició</b>	Ambigüitat, imprecisió	NC		
	Extrapolació	Canvis d'hàbits alimentaris	+/-	--
		Aliments no considerats	+/-	+/-
	Factors exclosos	Efectes del tipus de cocció	++/--	-
		Variabilitat geogràfica	+/-	--
<b>Model d'exposició</b>	Ambigüitat, imprecisió	NC		
	Estructura del model	Aproximacions 1 a 5	+/-	+/-
	Extrapolació	NC		
	Factors exclosos	Biodisponibilitat	++	-
<b>Entrades del model</b>				
Pes corporal		Vegeu el text	32,95	32,88
Consum d'aliments	Precisió, errors enquestes	Vegeu el text	10,96	14,51
Concentracions	Precisió, límits de detecció, mostreig	Vegeu el text	++/--	
Composició grups d'aliments	Precisió, errors enquestes, extrapolació	Vegeu el text	+++/-	---
<b>Rendiment de l'avaluació d'exposició</b>	Errors diversos	NC		

NC: no considerat

Mitjançant el programa Crystal Ball es pot fer una aproximació probabilística considerant les incerteses en les dades de consum i en les dades de concentració. El mètode emprat consisteix a fer remostratges de les dades de consum i de les dades de concentració amb una tècnica de bootstrapping. El resultat es mostra a la taula 6.

Taula 6. Aproximació probabilística amb Crystal Ball

Percentil	Exposició $\mu\text{g X/kg/dia}$	Grau d'incertesa			
		0,025	0,250	0,750	0,975
<b>p50</b>	0,214	0,180	0,196	0,224	0,268
<b>p75</b>	0,250	0,200	0,220	0,255	0,305
<b>p90</b>	0,276	0,222	0,250	0,289	0,346
<b>p95</b>	0,296	0,234	0,266	0,314	0,387
<b>p99</b>	0,335	0,256	0,294	0,369	0,469

En aquest cas es pot interpretar que, per exemple, un 10% de la població està exposada a dosis diàries superiors a 0,276  $\mu\text{g X/kg/dia}$ , però que, a causa de les incerteses associades a les dades de consum i a les de concentració, aquest valor podria oscil·lar entre 0,222 i 0,346 (95% IC).

Si suposem que la dosi de referència (per exemple, la ingesta diària acceptable, IDA) de la substància X és 0,3  $\mu\text{g X/kg/dia}$ , els resultats de la taula indiquen que aproximadament un 5% de la població està exposada a dosis diàries superiors al valor de referència però que, a causa de les incerteses, aquesta fracció de població que supera l'exposició acceptable pot arribar al 25%, aproximadament, en el pitjor dels casos.

### 3.11. Avaluació del risc

Es fa un estudi temporal particular de l'exposició dietètica dels metalls estudiats amb l'avaluació de la tendència observada en els cinc períodes. Cal tenir en compte que és difícil comparar les dades de l'estudi del 2000 amb les dels quatre darrers anys per diverses raons, com ara la variació en les dades de consum alimentari emprades entre el primer i els estudis subsegüents o bé la incorporació d'aliments addicionals als grups en què era necessari millorar-ne la representativitat.

## 4 Arsènic

L'arsènic és un metal·loide que generalment es comporta com un metall. Es distribueix per l'escorça de la Terra i encara que la seva principal ubicació és al sòl, també se'n detecta a l'aigua o als vegetals, entre altres.

Es pot trobar en forma inorgànica, combinat amb altres elements com l'oxigen, el clor i el sofre, o en forma orgànica combinat amb el carboni i l'hidrogen. L'alliberament natural d'arsènic inorgànic al medi ambient es produeix a partir de l'alteració i l'erosió de les roques i del sòl, on és present com a arsina, arsenits, arsenats i òxids.

Pel que fa a les fonts antropogèniques, l'arsènic alliberat és resultat de la seva utilització en la indústria, principalment en la del vidre, la producció de plaguicides, aliatges o esmalts. Els abocaments de residus domèstics i industrials i les emissions produïdes en processos d'obtenció d'energia a partir del carbó també en són fonts importants.

La principal via d'exposició dels éssers humans a l'arsènic és mitjançant la ingesta (Baeyens i col·l., 2009; Linares i col·l., 2010). La via tòpica i la inhalació tenen menys importància.

L'arsènic es troba principalment en els productes d'origen marí, el peix i el marisc, en forma orgànica, en concret com a dimetilarsènic (DMA). Peixos, crustacis, mol·luscs i altres animals aquàtics tenen la capacitat de metabolitzar l'arsènic i acumular-lo com a DMA. El DMA presenta una toxicitat inferior en comparació amb la forma inorgànica. Pel que fa a altres grups d'aliments, es coneix que en general presenten continguts d'arsènic total poc destacables però hi predomina la forma inorgànica. Així, el pa i els cereals formen el grup d'aliments amb més pes en la ingesta d'arsènic inorgànic, principalment a causa de l'arròs, que n'absorbeix a causa del seu peculiar sistema de cultiu.

L'arsènic s'absorbeix ràpidament per via digestiva i és transportat al fetge, on es metabolitza a formes orgàniques, fàcilment eliminables per l'orina. Les formes d'arsènic que s'absorbeixen amb major rapidesa són les més tòxiques, i les que s'eliminen amb facilitat tendeixen a ser-ho menys. Els efectes tòxics produïts per l'arsènic són diferents segons el tipus d'exposició, és a dir, si es tracta d'una exposició aguda, normalment de tipus accidental, o bé una exposició crònica, a partir de la dieta.

Els símptomes d'una intoxicació aguda inclouen vòmit, dolor abdominal i diarrea. Una exposició crònica per via oral pot causar, principalment, càncer i lesions cutànies, i també s'ha associat a problemes de desenvolupament, malalties cardiovasculars, neurotoxicitat i diabetis (Melkonian i col·l., 2012). La major part de les dades disponibles se centren en l'exposició a arsènic en adults, tot i que els nens són més vulnerables ja que són més susceptibles (Rodríguez-Barranco i col·l., 2013).

Entre els casos registrats cal destacar el de la població de Bangladesh (Jiang i col·l., 2012; Naujokas i col·l., 2013) i l'episodi de contaminació de l'arròs de camps regats amb aigua contaminada amb arsènic. El problema no es va detectar fins als anys 90, per la qual cosa milions de persones van estar i estan exposades a altes concentracions d'arsènic a través de l'aigua, amb efectes importants sobre la seva salut, com ara lesions cutànies i una major incidència de càncer (Rahman i col·l., 2013).

Cal destacar que les formes inorgàniques de l'arsènic són les més tòxiques. Aquesta forma es troba principalment en les plantes perquè poden absorbir l'arsènic del sòl o de l'aigua contaminada. Diversos estudis han demostrat que la ingesta d'arsènic inorgànic també pot incrementar el risc de desenvolupar càncer de pulmó (Hubaux i col·l., 2013), pell (Bailey i col·l., 2009), bufeta (Bailey i col·l., 2012), fetge (Sung i col·l., 2012) o ronyó (Yuan i col·l., 2010), entre d'altres. L'Agència Internacional per a la Recerca del Càncer (IARC) cataloga aquest contaminant com a carcinogen de categoria 1 (carcinogen per als éssers humans, amb evidència epidemiològica suficient), mentre que l'Agència de Protecció Ambiental nord-americana (EPA) el classifica en el grup A (carcinògens humans, amb evidència suficient obtinguda d'estudis epidemiològics) i estableix un valor de risc de càncer per l'exposició oral.

El Comitè Mixt FAO-OMS d'experts en additius i contaminants alimentaris (JECFA) va establir el 1993 com a ingesta setmanal provisional tolerable (PTWI) per a l'arsènic inorgànic en 15 µg/kg de pes corporal.

Atenent a la seva perillositat i presència en la dieta, la Comissió Europea va reclamar a finals de 2009 a l'EFSA una revisió dels seus nivells i efectes per a la salut, principalment de l'arsènic inorgànic. D'acord amb les dades relatives al càncer de pulmó en humans, l'EFSA va proposar utilitzar com a referència el límit més baix del percentil 95% de la dosi experimental que s'associa a un 1% d'incidència o risc extra (BMDL<sub>01</sub>) i que s'estableix en un interval de 0,3 a 8,0 µg/kg de pes corporal/dia. El 2010, el JECFA va establir com a valor de referència el BMDL<sub>0,5</sub> de 3 µg/kg de pes corporal/dia (amb un interval entre 2 i 7 µg/kg de pes corporal/dia).

El Reglament CE 744/2012 fixa els límits d'arsènic per a determinats productes en alimentació animal. El Reglament CE 1881/2006 sobre el contingut màxim de determinats contaminants en els productes alimentaris fixa el contingut màxim d'arsènic inorgànic en l'arròs i alguns dels seus derivats ja que, com hem dit, té un pes preeminent com a font d'arsènic inorgànic en la dieta.

## 4.1. Resultats

Les concentracions d'arsènic total i d'arsènic inorgànic en cadascun dels 70 aliments individualment analitzats es mostren a l'annex 1. El grup d'aliments on s'ha detectat una major quantitat d'arsènic total és al grup del peix, essent el llenguado l'espècie que en presenta una major concentració (9,283 µg/g de pes fresc), seguit de la sípia i del seitó (8,732 i 7,849 µg/g de pes fresc), però no obstant en tots els peixos l'arsènic inorgànic ha donat per sota del límit de detecció. Per altra banda, en el grup del pa i cereals i els seus derivats es troben valors moderats d'arsènic total, però són els grups d'aliments on trobem els nivells més alts d'arsènic inorgànic. Dins d'aquests grups, la concentració més elevada s'ha trobat a l'arròs amb 0,159 µg/g de pes fresc. Aquesta concentració d'arsènic inorgànic en l'arròs no supera els valors màxims legals. No s'han detectat quantitats significatives d'As total en la resta de grups considerats i la majoria d'aliments tenen nivells per sota dels límits de detecció (0,002 µg/g de pes fresc), excepte en cigrons i potets de carn i de peix.

## 4.2. Contribució dels aliments a la ingesta dietètica

La ingesta diària d'arsènic total d'una persona adulta s'ha estimat en 98,16 µg/dia (Taula 7). L'aportació més important d'arsènic total es troba en el grup del peix, seguit del grup del pa i els cereals amb 2,54 µg/dia, essent l'arròs l'aliment que més hi contribueix (1,78 µg/dia). La resta de grups d'aliments no aporten cap quantitat significativa d'arsènic total a la dieta.

Pel que fa a la ingesta d'arsènic inorgànic, representa el 2,64% de l'arsènic total que ingereix un home adult (2,58 µg/dia), majoritàriament del grup del pa i els cereals.

Taula 7. Ingesta diària d'arsènic total i d'arsènic inorgànic d'un home adult (18-74 anys) pels aliments estudiats (en µg/dia)

Aliments	Consum (g/dia)	Ingesta d'As total (µg/dia)	Ingesta d'As inorgànic (µg/dia)
<b>Total carn i derivats</b>	83,41	0,14	0,13
<b>Total peix i marisc</b>	34,47	94,72	0,04
<b>Total verdures i hortalisses</b>	95,93	0,12	0,12
<b>Total tubercles</b>	41,28	0,04	0,04
<b>Total fruites</b>	114,54	0,17	0,17
<b>Total ous</b>	17,18	0,02	0,02
<b>Total llet i anàlegs</b>	156,1	0,15	0,15
<b>Total derivats làctics</b>	46,76	0,05	0,05
<b>Total pa i cereals</b>	99	2,54	1,71
<b>Total llegums</b>	6,04	0,02	0,01
<b>Total olis</b>	17,51	0,02	0,02
<b>Total brioixeria</b>	18,51	0,13	0,10
<b>Total salses</b>	5,73	0,02	0,02
<b>Total xocolata</b>	0,92	0,02	0,01
<b>TOTAL</b>	737,38	98,16	2,58

### 4.3. Ingesta diària estimada en els diferents grups de població

La taula 8 mostra la ingesta diària estimada d'arsènic total i d'arsènic inorgànic per als diferents grups de població.

Taula 8. Ingesta diària estimada d'arsènic per als diferents grups de població

Grups de població	Ingesta d'As total (µg/dia)	Ingesta d'As total (µg/kg/dia)	Ingesta d'As inorgànic (µg/dia)	Ingesta d'As inorgànic (µg/kg/dia)
<b>6-11 mesos</b>	62,01	7,38	1,48	0,18
<b>12-36 mesos</b>	190,86	15,52	2,39	0,19
<b>3-9 anys</b>	135,28	5,64	3,10	0,13
<b>10-17 anys</b>	170,94	3,35	3,66	0,07
<b>18-39 anys</b>	92,02	1,28	2,83	0,04
<b>40-64 anys</b>	125,93	1,64	2,63	0,03
<b>65-74 anys</b>	136,26	1,93	2,25	0,03
<b>Embarassades</b>	104,05	1,60	2,48	0,04

El grup de població que presenta una ingesta més elevada d'arsènic total és el de 12 a 36 mesos (190,86 µg/dia), seguit del grup de 10-17 anys (170,94 µg/dia). Pel que fa a l'arsènic inorgànic, la població de 10 a 17 anys és la que hi està més exposada (3,66 µg/dia), seguida dels nens de 3 a 9 anys (3,10 µg/dia). A partir dels resultats exposats, s'evidencia que la població infantil i l'adolescent és la més exposada a l'As total i l'As inorgànic.

### 4.4. Avaluació del risc

#### 4.4.1. Comparació amb els nivells de seguretat establerts

A la figura 3 es presenta la ingesta diària estimada setmanal d'arsènic inorgànic per consum dels aliments considerats en els diferents grups de població, expressada en funció del pes corporal.

Segons l'estudi d'exposició publicat per l'EFSA al 2014, s'estima que l'exposició dels ciutadans europeus adults a l'As inorgànic se situa, de mitjana, en un rang d'entre 0,09 i 0,38 µg/kg/dia (percentil 95%, 0,14 -0,64 µg/kg/dia), mentre que per als nens el rang se situa entre 0,20 i 1,37 µg/kg/dia (percentil 95%, 0,36-2,09 µg/kg/dia). Els valors d'ingesta calculats per a tots els grups de població catalana es troben per sota d'aquests intervals (figura 3). L'exposició dietètica dels nens és superior a la dels adults, atès que durant la infància consumeixen una quantitat més gran d'aliments en relació al pes corporal.

Per fer l'avaluació comparem la ingesta d'arsènic inorgànic amb el valor de referència establert el 2009 pel grup d'experts en contaminants de la cadena alimentària de l'EFSA segons els efectes cancerígens sobre bufeta, pulmó i pell i que s'estableix en  $0,3 \mu\text{g/kg/dia}$ , el límit baix del rang ( $0,3-8,0 \mu\text{g/kg/dia}$ ) del percentil 95% de la dosi experimental que produeix un augment de l'1% d'efecte ( $\text{BMDL}_{01}$ ).

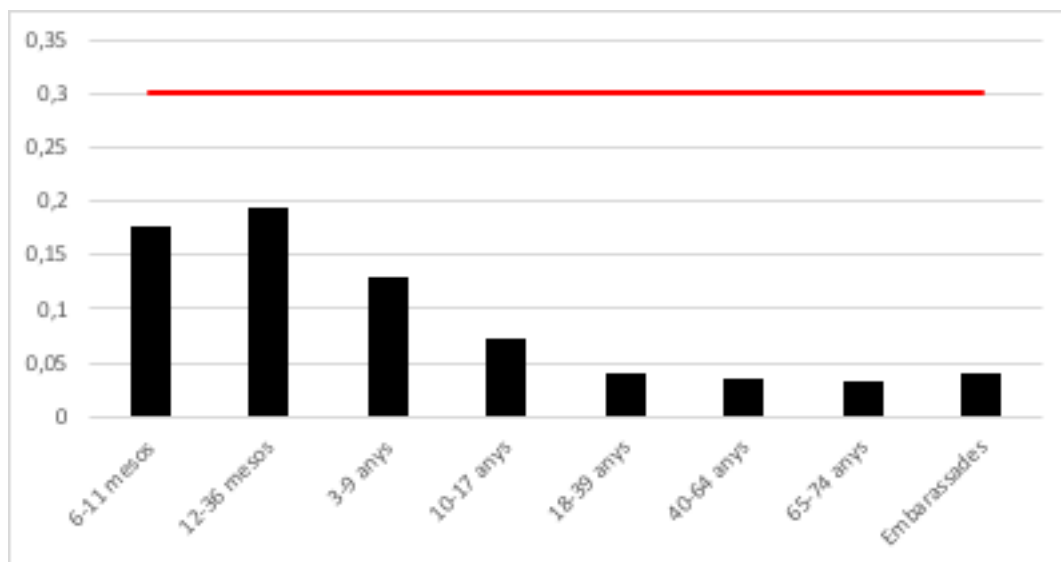


Figura 3. Ingesta diària estimada d'arsènic inorgànic segons el grup de població i el pes corporal ( $\mu\text{g/kg}$  pes corporal/dia)

Tots els grups de població estudiats estan per sota del rang de  $0,3-8,0 \mu\text{g/kg/dia}$ , essent la població infantil de 12 a 36 mesos i la de 6 a 11 mesos, els grups que s'apropen més al límit inferior del rang ( $0,19$  i  $0,18 \mu\text{g/kg/dia}$ , respectivament). Tot i que cap grup de població no supera el límit baix del rang del  $\text{BMDL}_{01}$ , els marges d'exposició ( $\text{MoE}$ ) són petits i no es pot descartar cert risc, sobretot per als grups de població infantil.

#### 4.4.2. Avaluació probabilística de l'exposició

La taula 9 presenta els resultats de l'avaluació probabilística de l'exposició a l'arsènic total a través de la dieta.

Taula 9. Percentils d'ingesta relativa d'arsènic **total** ( $\mu\text{g/kg}$  pes corporal/dia) en la població general segons els diferents graus d'incertesa

Percentils	Exposició	Grau d'incertesa			
		0,025	0,250	0,750	0,975
p50	0,88	0,77	0,84	0,90	1,00
p90	3,04	2,40	2,70	3,37	3,67
p95	5,12	3,40	3,97	5,51	7,84
p99	18,55	7,82	11,37	23,36	33,57



La taula 10 presenta els resultats de l'avaluació probabilística de l'exposició a l'arsènic inorgànic a través de la dieta.

Taula 10. Percentils d'ingesta relativa d'arsènic **total** ( $\mu\text{g/kg}$  pes corporal/dia) en la població general segons els diferents graus d'incertesa

Percentils	Exposició	Grau d'incertesa			
		0,025	0,250	0,750	0,975
p50	0,029	0,026	0,028	0,029	0,030
p90	0,059	0,054	0,056	0,061	0,068
p95	0,080	0,060	0,070	0,080	0,100
p99	0,170	0,09	0,150	0,180	0,210

De l'estudi probabilístic, se'n conclou que l'exposició a l'arsènic inorgànic per part de la població general es troba per sota del  $\text{BMDL}_{01}$ , fins i tot en el pitjor dels casos. Tanmateix, els MoE que se'n deriven són petits en els marges superiors del rang d'incerteses, de manera que no es pot descartar cert risc per a la salut.

## 4.5. Evolució temporal

### 4.5.1. Concentració

La taula 11 mostra la variació temporal en la concentració d'As total en els diversos grups d'aliments. En comparació amb l'estudi de 2012 es pot observar que no hi ha canvis significatius pel que fa al contingut d'arsènic total en els diferents grups d'aliments. Dels grups d'aliments de salses, aliments infantils i xocolata no hi ha dades d'estudis anteriors i, per tant, no es pot comparar amb cap resultat.

Taula 11. Variació temporal d'As total en els grups d'aliments (en  $\mu\text{g/g}$  de pes fresc). Valors establerts com a mitjana

Grups alimentaris	2000	2005	2008	2012	2017
<b>Carn i derivats</b>	0,02	0,05	0,013	0,001	0,003
<b>Peix i marisc</b>	2,21	4,39	5,41	3,24	3,59
<b>Verdures i hortalisses</b>	0,002	0,010	0,019	0,002	0,002
<b>Tubercles</b>	0,013	0,010	0,013	<0,002	<0,002
<b>Fruita</b>	0,002	0,010	0,013	0,002	0,002
<b>Ous</b>	0,002	0,010	0,013	<0,002	<0,002
<b>Llet i anàlegs</b>	0,006	0,004	0,013	<0,002	<0,002
<b>Derivats làctics</b>	0,023	0,003	0,026	<0,002	<0,002
<b>Pa i cereals</b>	0,042	0,06	0,061	0,045	0,047
<b>Llegums</b>	0,002	0,003	0,013	0,003	0,004
<b>Olis i greixos</b>	0,092	0,010	0,013	<0,002	<0,002
<b>Brioixeria</b>	-	0,004	0,013	0,013	0,010
<b>Salses</b>	-	-	-	-	0,003
<b>Aliments infantils</b>	-	-	-	-	0,031
<b>Xocolata</b>	-	-	-	-	0,016

#### 4.5.2. Ingesta

24

A la taula 12 s'observa la variació en la ingesta diària d'As total i d'As inorgànic en els estudis de 2000 i 2017, per a un home adult. En el còmput global, la ingesta diària calculada ha estat notablement inferior a la de la resta d'estudis. Des de l'estudi de 2012, s'ha determinat la concentració d'arsènic inorgànic i la ingesta s'ha calculat segons la concentració a cada aliment. En canvi, anteriorment els valors d'arsènic inorgànic s'obtenien a partir d'estimacions bibliogràfiques.

Taula 12. Variacions en la ingesta diària d'As total i d'As inorgànic

Grups alimentaris	Consum d'aliment g/dia			Ingesta d'As total µg/dia					Ingesta d'As inorgànic µg/dia				
	2000	ENCAT 2003	ENALIA 2016	2000	2005	2008	2012	2017	2000	2005	2008	2012	2017
<b>Carn i derivats</b>	185	171,9	83,41	3,70	0,86	2,30	0,21	0,14	3,70	0,60	1,61	0,17	0,13
<b>Peix i marisc</b>	92	67,5	34,47	203,3	248,1	316,1	205,5	94,72	20,33	5,88	7,84	0,56	0,03
<b>Verdures i hortalisses</b>	226	159,7	95,93	0,34	0,93	3,45	0,21	0,12	0,34	0,65	2,41	0,21	0,12
<b>Tubercles</b>	74	73,1	41,28	0,96	0,58	0,98	0,07	0,04	0,96	0,41	0,68	0,07	0,04
<b>Fruita</b>	239	193,6	114,54	0,36	1,67	2,59	0,21	0,17	0,36	1,17	1,81	0,21	0,17
<b>Ous</b>	34	31,3	17,18	0,51	0,38	0,42	0,03	0,02	0,51	0,26	0,29	0,03	0,02
<b>Llet i anàlegs</b>	217	157,5	156,1	1,30	0,47	2,11	0,16	0,15	1,30	0,33	1,47	0,16	0,15
<b>Derivats làctics</b>	106	101,3	46,76	2,39	0,23	3,12	0,10	0,05	2,39	0,16	2,18	0,10	0,05
<b>Pa i cereals</b>	206	225,3	99	8,73	10,08	11,61	9,90	2,54	8,73	7,05	8,13	1,65	1,71
<b>Llegums</b>	24	30,4	6,04	0,04	0,01	0,41	0,08	0,02	0,04	0,06	0,28	0,05	0,01
<b>Olis i greixos</b>	41	27,2	17,51	3,76	0,28	0,36	0,03	0,02	3,76	0,20	0,25	0,03	0,02
<b>Brioixeria</b>	-	45,5	18,51	-	0,18	0,61	0,30	0,13	-	0,13	0,43	0,24	0,10
<b>Salses</b>	-	-	5,73	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	0,02
<b>Aliments infantils</b>	-	-	n.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Xocolata</b>	-	-	0,92	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	0,01
<b>TOTAL</b>	<b>1444</b>	<b>1284,3</b>	<b>737,38</b>	<b>225,4</b>	<b>263,8</b>	<b>344,1</b>	<b>216,8</b>	<b>98,16</b>	<b>42,42</b>	<b>16,90</b>	<b>27,38</b>	<b>3,48</b>	<b>2,58</b>

Segons aquest darrer estudi, la ingesta d'arsènic total ha disminuït considerablement en el grup del peix i el marisc i en el del pa i els cereals. S'ha de tenir en compte que el consum d'aliments d'aquest grup ha disminuït a més de la meitat respecte a les dades d'ENCAT 2003 i les de l'any 2000.

En el cas de l'especiació de l'arsènic inorgànic, el descens ha estat significatiu. No obstant, cal tenir en compte que en els estudis anteriors a 2012 es calculava mitjançant una estimació (EFSA, 2009) però a partir del 2012 s'analitza particularment, fet que explicaria la important disminució en la ingesta. En l'estudi present hi ha un petit descens en la ingesta d'arsènic inorgànic si es compara amb l'anterior estudi.

## 4.6. Altres estudis

A la taula 13 es presenten les dades d'estudis similars fets a diversos indrets d'arreu del món. Tot i que la comparació pot resultar difícil, per raons metodològiques i de disseny, es pot concloure que els valors d'ingesta dietètica d'As total està a la part del mig del rang i la ingesta d'As inorgànic de la població catalana està a la part baixa del rang respecte a altres països.

Taula 13. Ingesta diària d'As total i As inorgànic. Comparació amb altres països

País	As total µg/dia	InAs µg/dia	Autors
<b>Catalunya</b>	98,16	2,58	Estudi actual
<b>Xile</b>	73,02	19,78	Muñoz i col·l., 2017
<b>València</b>	-	1,47	Marín i col·ls., 2017
<b>Índia</b>	25,90	-	Kumar i col·l., 2016
<b>Corea</b>	145,4	10,4	Seo i col·l., 2016
<b>Argentina</b>	-	10,7	Sigrist i col·l., 2016
<b>Itàlia</b>	-	0,49	Cubadda i col·l., 2016
<b>Japó</b>	-	19-59	Oguri i col·l., 2014
<b>Sèrbia</b>	21,89	-	Skrbic i col·l., 2013
<b>Japó</b>	27	3,8	Oguri i col·ls., 2012
<b>Catalunya</b>	199	-	Domingo i col·l., 2012
<b>UE</b>	-	6,3-26,6	EFSA, 2014